

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 10 月 18 日 (18.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/76865 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 15/04, (72) 発明者: 若山芳男 (WAKAYAMA, Yoshio); 〒526-8660 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP).
H01B 17/62, C23C 22/24, C25D 11/18
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03137
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 11 日 (11.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-110611 2000 年 4 月 12 日 (12.04.2000) JP
特願2000-221692 2000 年 7 月 24 日 (24.07.2000) JP
特願2000-242635 2000 年 8 月 10 日 (10.08.2000) JP
- (74) 代理人: 弁理士 鎌田文二, 外 (KAMADA, Bunji et al.); 〒542-0073 大阪府大阪市中央区日本橋一丁目18番12号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, SG.
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (71) 出願人: 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(54) Title: METAL SHEET COATED WITH RESIN AND METHOD FOR ITS PRODUCTION

(54) 発明の名称: 樹脂被覆金属板およびその製造方法

(57) Abstract: A resin-coated metal sheet which comprises a metal sheet, a thin chemical conversion coating film formed on the surface of the metal sheet, a thin film of a silane coupling agent formed on the surface of the coating film, and a coating film of a thermoplastic resin formed on the surface of the thin film. The resin-coated metal sheet is excellent in adhesiveness (adhesive property or adhesion strength), and is free from the occurrence of delamination at the interface of an aluminum sheet and a thermoplastic resin coating film and the damage or cracks of the thermoplastic resin coating film and is less prone to delamination for a long period of time, even when it is subjected to deep drawing or ironing, and further, can be produced with good efficiency.

(57) 要約:

密着性（接着性または接着強度）に優れ、絞り加工やしごき加工を行なっても、アルミニウム板と熱可塑性樹脂製被覆膜との界面に層間剥離、熱可塑性樹脂製被覆膜の破損、クラックなどが発生せず、経時的に層間剥離も生じ難く、さらに、効率的に製造できる樹脂被覆金属板を提供することを目的とする。金属板の表面に化成処理薄膜を形成し、この化成処理薄膜の表面にシランカップリング剤の薄膜を形成し、その薄膜の表面に熱可塑性樹脂製の被覆膜を形成する。

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/76865 A1

明 細 書

樹脂被覆金属板およびその製造方法

技術分野

本発明は、樹脂被覆金属板及びその製造方法、並びにこの樹脂被覆金属板を用いたコンデンサ外装用容器に関する。

背景技術

従来、アルミニウム板等の金属板の表面に、熱可塑性樹脂製の被覆膜で被覆した樹脂被覆金属板は、耐蝕性、電気絶縁性および意匠性などに優れており、種々の分野で使用されている。例えば、アルミニウム電解コンデンサーは、アルミニウム板を絞り加工した円筒状の容器に電解液を含浸させたコンデンサー素子を収納し、容器の開口部をゴムなどで封じ、更に外周面に電気絶縁および内容表示を目的として、塩化ビニル系樹脂またはオレフィン系樹脂などの熱収縮性チューブによって被覆されている。

近年、電子部品の小型化が図られ、アルミニウム電解コンデンサーも同様に小型化の傾向にあり、さらに表面実装用のリード線をなくしたチップ型電解コンデンサーの開発が進められている。このようなアルミニウム電解コンデンサーでは、外装容器が小さくなるため熱収縮性チューブによる被覆が極めて困難となり、外装容器に収納したコンデンサー素子が外装容器の内面と接触し、絶縁性が達成されないという欠点があった。

上記欠点を排除する目的で、アルミニウム板等の金属板の表面を絶縁樹脂によって被覆した樹脂被覆板とし、この樹脂被覆板を絞り加工、しごき加工などによって外装容器またはキャップとし、熱収縮性チューブによる被覆工程を省略し、同時に絶縁性を達成する技術が提案されている（例えば、特開平 1-17522 号公報、実開平 3-79974 号公報などを参照）。

アルミニウム板の表面を絶縁樹脂によって被覆して樹脂被覆板とする技術としては、アルミニウム板の表面にエポキシ系樹脂、塩化ビニル系樹脂またはポリエステル系樹脂などを塗布する方法と、アルミニウム板の表面に樹脂フィルムを積層する方法がある。

しかしながら、これら従来から知られている手法によって被覆膜を形成した樹脂被覆金属板は、絞り加工、しごき加工などの二次加工工程で、アルミニウム板と被覆膜の界面が剥離するという欠点があった。

そこで、この発明は、密着性（接着性または接着強度）に優れ、絞り加工やしごき加工を行なっても、アルミニウム板と熱可塑性樹脂製被覆膜との界面に層間剥離、熱可塑性樹脂製被覆膜の破損、クラックなどが発生せず、経時的に層間剥離も生じ難く、さらに、効率的に製造できる樹脂被覆金属板を提供することを目的とする。

発明の開示

上記課題を解決するために、この発明は金属板の表面に化成処理薄膜を形成し、この化成処理薄膜の表面にシランカップリング剤の薄膜を形成し、その薄膜の表面に熱可塑性樹脂製の被覆膜を形成することにより、上記課題を解決したのである。

化成処理薄膜を設けるので、金属板の耐食性を向上させ、また、金属板と熱可塑性樹脂製被覆膜との密着性を向上させることができる。

さらに、シランカップリング剤の薄膜を介在させるので、シランカップリング剤の有機官能基が熱可塑性樹脂と反応して強固に結合し、金属板や化成処理薄膜と熱可塑性樹脂製被覆膜の界面は、シランカップリング剤を介して強固に結合される。このため、金属板と熱可塑性樹脂製被覆膜との間の層間剥離、熱可塑性樹脂製被覆膜の破損等を防止できる。

以下、この発明を詳細に説明する。

この発明にかかる樹脂被覆金属板は、金属板の表面に化成処理薄膜を形成し、この化成処理薄膜の表面にシランカップリング剤の薄膜（以下、「シランカップリング剤薄膜」と称する。）を形成し、その薄膜の表面に熱可塑性樹脂製の被覆膜（以下、「熱可塑性樹脂製被覆膜」と称する。）を形成したものである。

上記金属板とは、鉄、各種ステンレス、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、錫合金、鋼板、ニッケル、亜鉛等の各種金属からなる板をいう。この中でも、アルミニウム板がより好ましい。

上記アルミニウム板を構成するアルミニウムとは、純Al及びAl合金を意味する。具体的には、純Al、JIS A 1050、A 1100、A 120

0等のJIS 1000系合金、JIS A 3003、A 3004等のAl-Mn系のJIS 3000系合金、Al-Mg系のJIS 5000系合金などがあげられるが、アルミニウムはこれら例示したものに限定されるものではない。

上記アルミニウム板の厚みは、0.1mm~0.5mmがよく、0.2~0.5mmの範囲が好ましい。

上記化成処理薄膜は、金属板の耐食性及び密着性を向上させるものである。アルミニウム薄板に化成処理薄膜としては、

- (a) リン酸クロメート化成処理によって得られるリン酸クロメート化成処理薄膜、
 - (b) 有機熱可塑性樹脂製被覆膜とクロムとより構成される薄膜、
 - (c) 化成処理によってジルコニウムを含む化成処理薄膜、
 - (d) 化成処理によってチタニウムを含む化成処理薄膜、及び、
 - (e) 陽極酸化処理によって得られる陽極酸化処理薄膜
- 等があげられる。

上記化成処理薄膜の厚みは、特に限定されないが、1~3000Å (0.1~300nm) がよい。化成処理薄膜の厚みが50Å (5nm) 未満だと、樹脂被覆金属板を絞り加工する際に、被覆樹脂が剥離する等、加工性が劣る場合があり、3000Å (300nm) を超えると薄膜の形成が困難となる場合がある。

また、化成処理薄膜が陽極酸化処理薄膜の場合は、500~20000Å (0.05~2μm) の範囲が好ましく、1000~20000Å (0.1~2μm) の範囲がより好ましい。その他の薄膜の場合は、50~3000Å (5~300nm) の範囲が好ましい。陽極酸化被膜の厚さが0.05μm未満であると密着性を向上させることができない場合があり、一方、2μmを超えると長時間の酸化処理が必要で生産性が劣る場合がある。この陽極酸化被膜の厚さは、処理条件、特に通電条件と通電時間を調節することによって、上記範囲の厚さとすることができる。

上記陽極酸化処理薄膜としては、少なくともリン酸を含む電解質で処理されたアルマイト処理薄膜であればよく、例えば、電解液としてリン酸を用いるリン酸アルマイト処理薄膜、電解液としてリン酸及び硫酸を用いるアルマイト処理薄膜、電解液としてリン酸及びシュウ酸を用いるアルマイト処理薄膜、及び電解液とし

てリン酸及びクロム酸を用いるアルマイト処理薄膜等があげられる。この中でも、リン酸アルマイト処理によるのが好ましい。

また、上記以外に、リン酸アルマイト形成後、シランカップリング添加浴中にて電解処理した後にフィルムラミネートする方法、リン酸アルマイト形成後、エポキシエマルジョン浴中にて電解処理した後にフィルムラミネートする方法、リン酸アルマイト形成後、シランカップリング剤とエポキシエマルジョン混合浴中にて電解処理した後にフィルムラミネートする方法、上記の各電解処理後、シランカップリング処理又はエポキシエマルジョンコートをした後にフィルムラミネートする方法も採用できる。

アルミニウム板の表面に陽極酸化被膜を形成すると、アルミニウム板と熱可塑性樹脂製の被覆樹脂フィルム界面との密着性（接着性または接着強度）を向上させることができる。

ところで、金属表面の処理としては、化成処理薄膜を形成させる以外に、単層めっき、複層めっきまたは合金めっきを施したり、浸漬クロム酸処理、リン酸クロム酸処理を施す方法があげられる。また、電解クロム酸処理を施すことにより、上記金属板の表面にクロム水和酸化物からなる単層皮膜や、金属クロム層（下層）とクロム水和酸化物層（上層）からなる二層皮膜を形成することができ、単層皮膜を形成する場合にはクロム量を $3 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ 程度とするのが好ましく、二層皮膜を形成する場合には下層のクロム量を $2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、上層のクロム量を $5 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ 程度とするのが好ましい。

上記のシランカップリング剤薄膜は、シランカップリング剤を上記金属板又は化成処理薄膜上に塗布し、乾燥することにより形成される。この薄膜は、金属板と熱可塑性樹脂製被覆膜との接着力を向上させるように機能する。

上記シランカップリング剤とは、その分子中に2個以上の異なった反応基を有する有機ケイ素化合物をいう。2個の反応基のうち的一方は、ガラス、金属などの無機材料と化学結合する反応基であり、他方は各種合成樹脂などの有機材料と化学結合する反応基である。無機材料である金属板又は化成処理薄膜と結合する反応基は、特に限定されないが、例えばメトキシ基、エトキシ基、シラノール基等があげられる。一方、有機系材料と化学結合する反応基としては、エポキシ基、アミノ基、ビニル基、メタクリル基、メルカプト基などをあげることができる。代表的なシランカップリング剤としては、γ-グリシドキシプロピルトリエトキ

シシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等をあげることができる。

アルミニウム板とシランカップリング剤は、Al-O-Siの結合を形成して強固に結合し、また、熱可塑性樹脂とシランカップリング剤とは、シランカップリング剤の有機官能基が熱可塑性樹脂と反応して強固に結合する。このため、アルミニウム板と熱可塑性樹脂製被覆膜の界面は、シランカップリング剤を介して強固に結合される。

使用できる上記シランカップリング剤の例としては、ビニルトリメトキシシラン、クロロプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ウレイドアミノプロピルエトキシシランなどがあげられる。

シランカップリング剤薄膜の層は、金属板又は化成処理薄膜の上に、シランカップリング剤を0.01~1000 mg/m²塗布して形成するのが好ましく、0.5~500 mg/m²塗布して形成するのがより好ましい。シランカップリング剤の塗布量が0.01 mg/m²未満であると、界面の密着性（接着性）が十分とならない場合があり、1000 mg/m²を超えると接着強度が飽和に達し、接着強度の増加が塗布量に比例せず、また、シランカップリング剤が凝集し易くなり、均一に塗布するのが困難となる場合がある。

金属板又は陽極酸化被膜の上にシランカップリング剤を塗布するには、その表面の濡れ性を高めるため、シランカップリング剤をアルコールや水などによって希釈して均一に溶解または分散させ、表面張力を下げて均一に塗布するのが好ましい。また、表面張力を低下させる方法として、有機溶剤や界面活性剤等の有機化合物を添加する方法があげられる。

上記シランカップリング剤を水溶液として金属板又は化成処理薄膜の表面に塗布する場合、そのシランカップリング剤水溶液の濃度は、特に限定されないが、水100重量部に対して上記シランカップリング剤を0.01~10重量部の割合で含有させるのが好ましい。このシランカップリング剤が0.01重量部より少ないと上記した接着機能を十分に果たし得ない場合がある。一方、10重量部

を超えるとシランカップリング剤が凝集し易くなり、同様に接着機能を十分に果たし得ない場合がある。

また、金属板又は化成処理薄膜の表面に塗布した際の接触角が 55° 以下となるように、シランカップリング剤水溶液を調整するのが好ましい。この接触角の大きさは、金属板－シランカップリング剤水溶液間の表面張力によって定まり、この表面張力は、シランカップリング剤水溶液に添加される有機溶剤や界面活性剤の種類、添加量によって容易に調整することができる。上記有機溶剤としては、エタノール、イソプロパノールなどをあげることができ、上記界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などをあげることができる。これら有機溶剤や界面活性剤は、シランカップリング剤水溶液の安定性を阻害しない種類を適宜選択し、適切な添加量で添加される。

上記接触角が 55° よりも大きいと、金属板－シランカップリング剤水溶液間の表面張力が大きくなって金属板の表面に均一な塗膜が形成されにくく、上記した接着機能を十分に果たし得ない場合が生じる。

上記シランカップリング剤水溶液には、上記有機溶剤や界面活性剤のほかに、接触角が 55° 以下を維持する種類および量の増粘剤や防腐剤などを添加することもできる。なお、上記接触角を測定する方法は、金属板の表面に付着させたシランカップリング剤水溶液の液滴の接触角を各種測定機器で測定する、いわゆる液滴法によるものとする。

上記シランカップリング剤水溶液を金属板の表面に塗布する方法としては、通常用いられている方法、例えば、ディップ法、スプレー法、ロールコート法、グラビアロール法、リバースロール法、エアーナイフ法、キスロール法、スプレーコート法、バーコート法、ディッピング法、グラビアロール法、リバースロール法、エアーナイフコート法等を採用することができる。

上記シランカップリング剤には、粘度調整剤、消泡剤、顔料・染料などの着色剤、安定剤、溶解性を調整するための溶剤など、有機・無機系各種添加剤を添加することもできる。

塗布した後は、溶媒等を揮発、飛散させて乾燥させるのが好ましい。乾燥させる際には、 $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下の昇温速度で昇温するのが好ましい。 $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$ を超える昇温速度で昇温すると、塗布されたシランカップリング剤水溶液が変性しや

すく、シランカップリング剤水溶液によって形成された塗膜の接着機能が低下する場合がある。なお、昇温は、室温から150℃までの範囲を5～50℃/sの昇温速度とするのが特に好ましい。

上記シランカップリング剤水溶液の塗布、乾燥によって形成される塗膜は、その表面をX線光電子分光法（以下、「ESCA法」という）により測定した際のSi元素量が5～15原子%であるのが好ましい。このSi元素量が5原子%より低いと、シランカップリング剤水溶液の接着機能が十分に得られないので好ましくない。また、上記Si元素量が15原子%を超えても、シランカップリング剤水溶液の接着機能はそれ以上向上することがない。

なお、ESCA法とは、電子分光法による固体表面分析法であって、金属、セラミック、無機化合物、高分子材料などの固体試料の表面に高真空下で軟質X線を照射し、この固体試料の表面から放出される光電子を静電型エネルギー分析器により検知して、この固体試料の表面における元素の種類、酸化状態、結合状態などの分析を行う方法である。このESCA法の測定条件は、通常の測定条件を制限なく用いることができ、例えば、X線源としてはMgK α 、AlK α などを採用することができ、出力を15kV \times 33mA、真空度を 5×10^{-8} Torrなどと設定することができる。

上記シランカップリング剤の層の上には、熱可塑性樹脂製の被覆膜が形成される。この熱可塑性樹脂製被覆膜は、樹脂被覆金属板の電気絶縁性、耐薬品性などを向上させ、識別用表示の印刷面とされる。

この熱可塑性樹脂製被覆膜としては、熱可塑性樹脂からなるフィルムがあげられる。上記熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂又はポリアミド系樹脂があげられる。上記ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、これらの共重合ポリエステルなどのポリエステル系樹脂、上記各ポリエステル系樹脂と、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレンとアクリル酸誘導体等との共重合体、及びこれらのポリエステル系樹脂の混合物などがあげられる。

上記ポリアミド系樹脂としては、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド46、

これらの共重合ポリアミド、混合ポリアミド、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合反応で生成する構造単位を90モル%以上を含有するポリメタキシリレンアジバミド等の芳香族ポリアミド、非晶性ポリアミド、ポリアミド系エラストマー、耐衝撃性ポリアミドこれらポリアミド系樹脂の混合物などがあげられる。

これらの中でも、耐熱性、特にハンダリフロー工程における耐熱性の観点から、融点が180℃以上のポリアミド系樹脂やポリエステル系樹脂は、樹脂積層板からコンデンサー外装用容器を製造する際に好適に用いることができる。

上記熱可塑性樹脂製被覆膜の成形方法は特に制限されるものではなく、コートハンガーダイ、Tダイ、Iダイ、インフレーションダイなどを使用しての押出成形法、カレンダー成形法など、従来から知られている方法によって製造することができる。この熱可塑性樹脂製被覆膜は未延伸でも、二軸延伸されていてもよい。

また、熱可塑性樹脂製被覆膜は、上記の製膜したものを用いて、シランカップリング剤薄膜上に積層してもよく、また、熱可塑性樹脂を、Tダイ、Iダイなどの口金を装備した押出機により薄膜状に押し出しながらシランカップリング剤薄膜上に積層してもよい。

熱可塑性樹脂には、製膜する前に、必要に応じて各種の樹脂添加剤を配合することができる。樹脂添加剤としては、染料、顔料などの着色剤、滑剤、ブロッキング防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、光安定剤、防錆剤、紫外線吸収剤、耐衝撃改良剤、酸化防止剤、帯電防止剤等があげられる。これら樹脂添加剤は、熱可塑性樹脂製被覆膜に悪影響を与えない範囲で配合することができる。さらに、密着性を向上させる目的でコロナ処理、火炎処理などの表面処理を施すことができる。

熱可塑性樹脂製被覆膜の厚さは、5～200 μm がよく、5～100 μm が好ましく、10 μm ～50 μm の範囲がより好ましい。被覆膜の厚さ5 μm 未満であると、ピンホールが生じ易く、アルミニウム板の耐蝕性、電気絶縁性などを向上させることができにくくなる場合があり、また、熱可塑性樹脂製被覆膜を金属板に積層するのが著しく困難となる場合がある。一方、200 μm を超えると、厚くなり過ぎて絞り加工やしごき加工の際にクラックなどが発生し易くなるばかりでなく、経済的にも好ましくない。

上記シランカップリング剤薄膜上に熱可塑性樹脂製被覆膜を形成、すなわち積

層する方法としては、連続法やバッチ法があげられる。

上記連続法とは、まず、上記金属板又は化成処理薄膜上に上記シランカップリング剤を塗布する。次いで、250～350℃の温度に加熱してシランカップリング剤を分散している液体成分を飛散させる。そして、直ちに、熱可塑性樹脂をTダイ、Iダイなどの口金を装備した押出機により薄膜状に押し出しながら積層したり、既に製膜した熱可塑性樹脂製被覆膜を、熱可塑性樹脂の融点以下に加熱したニップロール等によって加圧積層する。そして、積層した後は、直ちに空冷又は水冷によって冷却する方法である。

この場合、積層する際の温度が250℃より低いと、アルミニウム板と熱可塑性樹脂製の被覆膜との密着性が十分でない場合があり、350℃より高いと被覆膜の熱劣化が進み、絞り加工やしごき加工の際に被覆膜が破損したり、クラックなどが発生し易くなる場合がある。

一方、上記バッチ法とは、シランカップリング剤薄膜を形成した金属板を融点～350℃、好ましくは200～350℃に加熱し、次に、熱可塑性樹脂をTダイ、Iダイなどの口金を装備した押出機により薄膜状に押し出しながら積層したり、既に製膜した熱可塑性樹脂製被覆膜を、熱可塑性樹脂の融点以下に加熱したニップロール等によって加圧積層する。そして、積層した後は、直ちに空冷または水冷によって冷却する方法である。

この場合、熱可塑性樹脂の融点より低い場合には、熱可塑性樹脂製被覆膜が十分に密着せず、樹脂被覆金属板を加工した際に、この熱可塑性樹脂製被覆膜が剥離する場合があり、また、樹脂被覆金属板の熱可塑性樹脂製被覆膜が硬くなりすぎて成形性が悪くなる場合がある。一方、350℃より高くすると、樹脂被覆金属板の金属が柔らかくなりすぎてその強度が著しく低下し、凹みなどが生じ易くなる場合があり、また、熱可塑性樹脂製被覆膜が劣化する場合がある。なお、上記の融点とは、示差走査熱量計(DSC)により10℃/分で昇温させたときの結晶融解温度のピーク温度をいう。

この発明に係る樹脂被覆金属板は、その樹脂被覆金属板を構成する熱可塑性樹脂製被覆膜の外表面から測定したビッカース硬度が25～60の範囲にあることが好ましい。アルミニウム薄板の樹脂被覆面のビッカース硬度が25未満であると、樹脂被覆金属板が柔らかくなりすぎて成形性が悪くなる場合があり、一方、ビッカース硬度が60を超えると、この場合も樹脂被覆金属板が硬くなりすぎる

場合がある。なお、上記「ピッカース硬度」とは、J I S Z 2244「ピッカース硬さ試験一試験方法」に準拠して測定した硬度をいう。

次に、この発明に係る樹脂被覆金属板の製造法を具体的に数例示す。

第1例としては、アルミニウム板の表面に厚さ0.05～2 μ mの陽極酸化被膜を形成し、この陽極酸化被膜の上にシランカップリング剤を0.5～500mg/m²の割合で塗布し、さらにこのシランカップリング剤の薄膜上に厚さが5～200 μ mの熱可塑性樹脂製の被覆膜を、250～350℃の温度範囲で熔融被覆して樹脂被覆金属板を製造する方法があげられる。

また、第2例としては、厚さ0.1mm～0.5mmのアルミニウム板の片面に化成処理薄膜を形成し、ついで、この薄膜の上にシランカップリング剤を0.01～1000mg/m²塗布して薄膜を形成し、さらに、この化成処理薄膜及びシランカップリング剤の薄膜を積層したアルミニウム板を200～350℃の温度範囲で加熱し、上記シランカップリング剤の薄膜の上方から厚さが5～200 μ mの熱可塑性樹脂フィルムを被覆・圧着し、熱可塑性樹脂製の被覆膜面のピッカース硬度が25～60の範囲である樹脂被覆金属板の製造する方法があげられる。

さらに、第3例として、水100重量部に対してシランカップリング剤を0.01～10重量部の割合で配合し、金属板の表面に塗布した際の接触角が55°以下とされたシランカップリング剤水溶液を金属板の表面に塗布し、50℃/s以下の昇温速度で乾燥させて塗膜を形成し、この塗膜を熱可塑性樹脂の融点から350℃の温度範囲で加熱し、この塗膜の表面に熱可塑性樹脂製被覆膜を積層して樹脂被覆金属板を製造する方法があげられる。

この発明に係る樹脂被覆金属板をしごき加工法によって加工した場合、熱可塑性樹脂製被覆膜に亀裂が発生し難く、かつ、熱可塑性樹脂製被覆膜が金属板から容易に剥離することがないので、この樹脂被覆金属板は、曲げ加工法、絞り加工法、しごき加工法などの複数の二次加工を経て製造される容器の材料として好適に使用することができる。また、この樹脂被覆金属板は、各種加工法による加工後に加熱しても熱可塑性樹脂製被覆膜が金属板から容易に剥離することがないので、この樹脂被覆金属板を用いて製造した容器は加熱に耐え得る。

また、上記樹脂被覆金属板は、絞り加工などのブレル加工性に優れ、アルミニウム電解コンデンサー外装用容器の製造として好適に使用できる。また、樹脂被

覆面のビッカース硬度が25～60の範囲にされている場合は、プレス加工時に容器同士が接触し合っても、製品容器同士が接触し合っても、容器の天面部や側面部に凹みなどが生じ難くなるとともに、耐圧性が向上し、しかも容器の天面部に、美しい識別用の印刷表示を施すことができる。

さらに、上記樹脂被覆金属板は、建造物の壁面材、仕切板材、意匠材、各種缶製造用の材料のほか、特に、コンデンサー外装用容器の材料として好適に使用することができる。なお、このコンデンサー外装用容器を製造する際には、ハンダリフロー工程を経る必要があるので、耐熱性に優れた熱可塑性熱可塑性樹脂製被覆膜が積層された樹脂被覆金属板を用いるのが好ましく、また、熱可塑性熱可塑性樹脂製被覆膜が外側となるように加工するのが好ましい。上記コンデンサー外装用容器としては、電解コンデンサー用外装容器、電解コンデンサーキャップ等があげられる。

実施例

以下、本発明を試験例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、以下の記載例に限定されるものではない。なお、以下に記載の試験例で得られた樹脂被覆金属板は、次に記載の方法によって評価したものである。

(1) 絞り加工性：試験例で得られた樹脂被覆金属板を、ランス順送り絞り機に送り、熱可塑性樹脂の被覆膜を容器外側面とし、10mmφ×20mmの円筒容器(しごき率20%)を100個製造し、アルミニウム板表面と被覆膜の界面を目視観察し、界面に層間剥離が認められなかったものを良品とし、良品率(%)または「○」として表示した。

(2) かしめ加工性：10mmφ×20mmの円筒容器を100個製造し、100rpmで回転させながら、厚さが3mmの円板状のかしめごま(側面はR=1.5mmの半円状)を押し当てて、直径が7.5mm(直径変化率=25%)になるようにかしめ加工を行い、アルミニウム板表面と被覆膜の界面を目視観察し、界面に層間剥離が認められなかったものを良品とし、良品率(%)または「○」として表示した。

(3) 経時変化：上記(2)のかしめ加工性の評価試験を行った100個の容器を、常温で10日間放置した後、再度アルミニウム板表面と被覆膜の界面を目視観察し、界面に層間剥離が認められなかったものを良品とし、良品率(%)とし

て表示した。

[実験例 1]

(試験例 1～5)

<樹脂被覆金属板の製造>

厚さが 0.3 mm のアルミニウム板 (JIS A 1050 H22) の両面に、20% リン酸溶液により陽極酸化処理を施し、表 1 に示した厚さのリン酸アルマイト処理被膜を形成した。次いで、この陽極酸化被膜に表 1 に示したシランカップリング剤を 50 mg/m² の割合で塗布し、この塗布面を 280℃ に加熱した。加熱した塗布面に、別途製造した厚さが 15 μm のポリアミド 6 (融点 223℃) のフィルムを重ね、一對の加圧ロールによって加圧して積層し、樹脂被覆金属板を得た。得られた樹脂被覆金属板につき、上記項目の評価試験を行った。評価試験結果を、表 1 に示す。

(試験例 6～7)

試験例 1 に記載の例において、20% リン酸溶液による陽極酸化処理に代えてリン酸クロメート処理 (クロム量 10 mg/m²、試験例 6)、またはシュウ酸アルマイト処理 (試験例 7) をおこないそれぞれの被膜を形成した。得られた樹脂被覆金属板につき、上記項目の評価試験を行った。評価試験結果を、表 1 に示す。

表 1

試験例	実験例 1						
	1 (実施例)	2 (実施例)	3 (比較例)	4 (実施例)	5 (実施例)	6 (比較例)	7 (比較例)
化成処理被膜	リン酸アルマイト					リン酸 クロメート	シュウ酸 アルマイト
被膜の厚さ (μm)	0.05	0.1	0.6	0.1	1.8	0.3	0.5
カップリング剤の種類(*1)	アミノシラン	グリンドキシ	なし	アミノシラン	グリンドキシ	グリンドキシ	ジアミノシラン
絞り加工性 (%)	100	100	100	100	100	100	100
かしめ加工性 (%)	80	100	40	100	100	60	0
経時変化	40	100	0	100	100	0	0

[*1] カップリング剤の略号は、次の意味である。

*アミノシラン＝3-アミノプロピルトリメトキシシラン

*グリンドキシ＝3-グリンドキシプロピルトリメトキシシラン

*ジアミノシラン＝N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン

(結果)

表1から、次のことが明らかとなる。

(1) 陽極酸化被膜としてリン酸アルマイト処理被膜であって、厚さが0.05～2 μ mの被膜を形成したものは、絞り加工性、かしめ加工性に優れ、各工程で界面に層間剥離が認められず、経時変化(劣化)も認められない(試験例2、試験例4、試験例5参照)。

(2) これに対して、リン酸アルマイト処理被膜を形成しても厚さが0.1 μ m未満の被膜を形成したもの(試験例1参照)は、かしめ加工工程で界面に層間剥離が認められ、著しい経時変化が認められる。しかしながら、それなりの絞り加工は可能である。

(3) また、おなじ陽極酸化被膜であってもリン酸クロメート処理被膜を形成したものは、絞り加工は問題ないものの、かしめ加工性に劣り、著しい経時変化(劣化)が認められる(試験例6参照)。

(4) さらに、おなじ陽極酸化被膜であってもシュウ酸アルマイト処理被膜を形成したものは、かしめ加工性、経時変化ともに著しく劣る(試験例7参照)。

(5) リン酸アルマイト処理被膜を形成しても、これにシランカップリング剤を塗布しなかったものは、かしめ加工性に劣り、著しい経時変化(劣化)が認められる(試験例3参照)。

(試験例8～12)

厚さが0.3mmのアルミニウム板(JIS A1050 H22)の両面に、20%リン酸溶液により陽極酸化処理を施し、厚さが0.6 μ mのリン酸アルマイト処理被膜を形成した。この被膜の上に、表2に示した官能基を有するシランカップリング剤を2.0mg/m²塗布し、この塗布面を280℃に加熱した。加熱した塗布面に、別途製造した厚さが15 μ mのポリアミド6(融点223℃)のフィルムを重ね、一對の加圧ロールによって加圧して積層し、樹脂被覆金属板を得た。得られた樹脂被覆金属板につき、上記項目の評価試験を行った。評価試験結果を、表2に示す。

表 2

試験例	実験例 1				
	8 (実施例)	9 (実施例)	10 (実施例)	11 (実施例)	12 (実施例)
陽極酸化被膜	リン酸アルマイト				
被膜の厚さ (μm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
カップリング剤の種類(*2)	アミノ基	ジアミノ基	グリッドアミノ基	メタクリロキシ基	ウレイド基
絞り加工性 (%)	○	○	○	○	○
かしめ加工性 (%)	○	○	○	○	○
経時変化	100	100	100	100	100

〔*2〕 それぞれの活性基を有するカップリング剤は、次の意味である。

*アミノ基=3-アミノプロピルトリエトキシシラン

*ジアミノ基=N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン

*グリッドキシ基=3-グリッドキシプロピルトリメトキシシラン

*メタクリロキシ基=3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

*ウレイド基=ウレイドアミノプロピルトリエトキシシラン

(結果)

表 2 から、次のことが明らかとなる。

(1) シランカップリング剤を塗布したものは、絞り加工性、かしめ加工性に優れ、各工程で界面に層間剥離が認められず、経時変化(劣化)も認められない(試験例 8 ~ 12 参照)。

(試験例 13 ~ 15)

厚さが 0.3 mm のアルミニウム板 (JIS A1050 H22) の両面に、20% リン酸溶液により陽極酸化処理を施し、厚さが 0.5 μm のリン酸アルマイト処理被膜を形成した。この被膜の上に、ウレイド基をもつシランカップリング剤を 20 mg/m² 塗布し、この塗布面を 250℃ に加熱した。加熱した塗布面に、表 3 に示した樹脂で別途製造した厚さが 15 μm のフィルムを重ね、一對の加圧ロールによって加圧して積層し、樹脂被覆金属板を得た。この得られた樹脂被覆金属板につき、上記項目の評価試験を行った。評価試験結果を、表 3 に示す。

表 3

試験例	実験例 1		
	13 (実施例)	14 (実施例)	15 (比較例)
陽極酸化被膜	リン酸アルマイト		
被膜の厚さ (μm)	0.5	0.5	0.5
樹脂被覆膜の種類	ポリエステル	ポリアミド 6	ポリプロピレン
絞り加工性 (%)	○	○	×
かしめ加工性 (%)	○	○	実施せず
経時変化	○	○	実施せず

(結果)

表 3 から、次のことが明らかとなる。

(1) アルミニウム板の被覆膜がポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂の場合は、絞り加工性、かしめ加工性に優れ、各工程で界面に層間剥離が認められず、経時変化(劣化)も認められない(試験例 13、試験例 14 参照)。

(2) これに対して、被覆膜がポリプロピレンの場合には、絞り加工の工程で界面に層間剥離が認められ、絞り加工性に劣る(試験例 15 参照)。

(試験例 16～19)

陽極酸化処理法を下記の方法とした以外は、試験例 13 の方法に従って樹脂被覆金属板を得た。この得られた樹脂被覆金属板につき、上記項目の評価試験を行った。評価試験結果を、表 5 に示す。

(陽極酸化処理方法)

陽極酸化処理条件は表 4 に示す電解質番号 1～4 の方法に従って行った。

なお、電解質番号 4 で使用される有機酸は、ジカルボン酸(マレイン酸、マロン酸)、芳香族スルホン酸(スルホサリチル酸、スルホフタル酸)、カルボン酸スルホネート(スルホマレイン酸)、スルホン酸アミン(スルファミン酸)等から選ばれる。

また、その処理条件は、リン酸濃度：0.1～500 g/l、硫酸・シュウ酸・クロム酸・上記有機酸のいずれかの濃度：0.1～500 g/l、電圧：1～100 V AC、1～100 V DC の単独又は重畳、時間：1～60 分、薄膜厚：50 Å～50 μm、リン酸アニオン含有率：1～5000 ppm の範囲内とした。

表 4

電解質番号	電解液の種類	濃度 (g/l)	電圧 (v)	時間 (分)	皮膜厚 (μm)	リン酸アノ含有率 (ppm)
1	リン酸	150	30vDC	10	3	1000
	硫酸	100				
2	リン酸	300	40vDC	5	1	2000
	シュウ酸	30				
3	リン酸	50	20vAC	20	10	200
	クハ酸	10				
4	有機酸	100	30vAC	1	1	500
	リン酸	200				

さらに、その他の条件として下記に示す条件を用いた。

- ・その他の条件番号 1 : リン酸アルマイト形成後、シランカップリング添加浴中にて交流電解若しくは直流電解（基材がマイナス極）した後、フィルムラミネートする。
- ・その他の条件番号 2 : リン酸アルマイト形成後、エポキシエマルジョン浴中にて交流電解若しくは直流電解（基材がマイナス極）した後、フィルムラミネートする。
- ・その他の条件番号 3 : リン酸アルマイト形成後、シランカップリング剤とエポキシエマルジョン混合浴中にて交流電解若しくは直流電解（基材がマイナス極）した後、フィルムラミネートする。
- ・その他の条件番号 4 : 上記のその他の条件番号 1～3 までの電解処理後、シランカップリング処理又はエポキシエマルジョンコートをした後に、フィルムラミネートする。

表 5

	試験例	電解質 番号	その他 条件番号	絞り加工 性	かしめ 加工性	経時変化
実験 例 1	16 (実施例)	1	1	○	○	○
	17 (実施例)	2	2	○	○	○
	18 (実施例)	3	3	○	○	○
	19 (実施例)	4	4	○	○	○
	6 (比較例)	—	—	○	△	×
	7 (比較例)	—	—	○	×	×

〔実験例 2〕

次に、別の評価に基づく試験例を示す。以下に示す試験例 20～33 で用いた

評価方法を示す。

(a) ビッカース硬度：調製した樹脂被覆金属板のアルミニウム薄板の樹脂被覆面について、JIS Z 2244「ビッカース硬さ試験—試験方法」に準拠してビッカース硬度を測定した。なお、硬度測定の際の荷重は、0.9807 Nとした。

(b) 加工性：調製した樹脂被覆金属板を用い、ランス順送り絞り機によって7段の絞り加工を行ない、樹脂被覆層を容器外側面として10 mm ϕ \times 20 mm高さの円筒容器（しごき率20%）を作成し、層間の剥離状態を目視観察した。層間剥離が全く認められなかったものを「○」、層間剥離が認められたものを「×」と表示した。

(c) 凹み性：上記10 mm ϕ \times 20 mm高さの円筒容器に、コンデンサー用素子を充填して封口用ゴムを入れてかしめ加工した試料容器を作成した。この試料容器100個を200 mm \times 200 mm \times 200 mmの紙製容器に入れて、10 cm/秒の振動速度で縦の振動を1時間加えた。1時間後に試料容器を取り出し、天面部の外観を観察した。この時に、試料容器の底部、側壁部に凹みが認められたものを「×」、凹みが認められなかったものを「○」と表示した。

(d) 総合評価：上記(a)～(c)の総ての評価項目において合格品質のものを「○」、一評価項目でも不合格のものを「×」と判定した。

[試験例20]

厚さが0.3 mmのアルミニウム（JIS A 1100）板の表面を、50℃とした10%水酸化ナトリウム水溶液で30秒間エッチングした後、10%硝酸水溶液で中和処理を行ない、10秒間水洗した。ついで、このアルミニウム板の片面に、リン酸クロメート化成処理薄膜（ $Cr = 20 \text{ mg/m}^2$ ）を形成した。この化成処理薄膜の上に、カップリング剤としての γ -アミノプロピルトリエトキシシランを 50 mg/m^2 塗布して乾燥した後に、アルミニウム板を210℃の温度に加熱し、カップリング剤を塗布した面に、厚さが15 μm のポリアミド6フィルムを圧着し、ポリアミド樹脂被覆金属板を得た。得られたポリアミド樹脂被覆金属板につき、上記評価方法で評価した結果を、表6に示した。

[試験例21]

試験例20に記載の例において、化成処理薄膜をシュウ酸アルマイト化成処理によって形成した厚さが1000 Åの薄膜に代え、カップリング剤を γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランに代え、アルミニウム板の温度を250℃に

それぞれ代えたほかは、同例におけると同様の手順でポリアミド樹脂被覆金属板を得た。得られたポリアミド樹脂被覆金属板につき、上記評価方法で評価した結果を、表 6 に示した。

〔試験例 2 2〕

試験例 2 1 に記載の例において、化成処理薄膜をリン酸アルマイト化成処理によって形成した薄膜に代えたほかは、同例におけると同様の手順でポリアミド樹脂被覆金属板を得た。得られたポリアミド樹脂被覆金属板につき、上記評価方法で評価した結果を、表 6 に示した。

〔試験例 2 3〕

試験例 2 1 に記載の例において、化成処理薄膜をリン酸クロメート処理によって形成した薄膜に代えたほかは、同例におけると同様の手順でポリアミド樹脂被覆金属板を得た。得られたポリアミド樹脂被覆金属板につき、上記評価方法で評価した結果を、表 6 に示した。

〔試験例 2 4〕

試験例 2 3 に記載の例において、カップリング剤を γ -アミノプロピルトリエトキシシランに代えたほかは、同例におけると同様の手順でポリアミド樹脂被覆金属板を得た。得られたポリアミド樹脂被覆金属板につき、上記評価方法で評価した結果を、表 6 に示した。

〔試験例 2 5〕

試験例 2 0 に記載の例において、カップリング剤を塗布しなかったほかは、同例におけると同様の手順でポリアミド樹脂被覆金属板を得た。得られたポリアミド樹脂被覆金属板につき、上記評価方法で評価した結果を、表 7 に示した。

〔試験例 2 6〕

試験例 2 0 に記載の例において、カップリング剤を γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランに代え、アルミニウム板の温度を 380℃にそれぞれ代えたほかは、同例におけると同様の手順でポリアミド樹脂被覆金属板を得た。得られたポリアミド樹脂被覆金属板につき、上記評価方法で評価した結果を、表 7 に示した。

〔試験例 2 7〕

試験例 2 3 に記載の例において、アルミニウム板の温度を 380℃に代えたほかは、同例におけると同様の手順でポリアミド樹脂被覆金属板を得た。得られた

ポリアミド樹脂被覆金属板につき、上記評価方法で評価した結果を、表 7 に示した。

〔試験例 2 8〕

試験例 2 4 に記載の例において、アルミニウム板の温度を 2 0 0 ℃ に代えた場合は、同例におけると同様の手順でポリアミド樹脂被覆金属板を得た。得られたポリアミド樹脂被覆金属板につき、上記評価方法で評価した結果を、表 7 に示した。

表 6

試験例	実験例 2				
	20 (実施例)	21 (実施例)	22 (実施例)	23 (実施例)	24 (実施例)
薄膜形成のための化成処理方法	リン酸クロメート処理	シュウ酸アルミト化成処理	リン酸アルミト化成処理	リン酸クロメート処理	リン酸クロメート処理
シランカップリング剤の種類	アミノシラン系	エポキシシラン系	アミノシラン系	エポキシシラン系	アミノシラン系
熱可塑性樹脂被膜の種類	ポリアミド 6	ポリアミド 6	ポリアミド 6	ポリアミド 6	ポリアミド 6
Al 薄板温度 (℃)	210	250	250	250	250
ビッカース硬度	45	40	42	40	52
プレス加工性	○	○	○	○	○
凹み加工性	○	○	○	○	○
総合評価	○	○	○	○	○

〔注〕 シランカップリング剤は、次のとおりである。以下の表でも同じ意味である。

エポキシシラン系：γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

アミノシラン系：γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

アクリルシラン系：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

表 7

試験例	実験例 2			
	25 (比較例)	26 (比較例)	27 (比較例)	28 (比較例)
薄膜形成のための化成処理方法	リン酸クロメート処理	リン酸クロメート処理	リン酸クロメート処理	リン酸クロメート処理
シランカップリング剤の種類	なし	アクリルシラン系	エポキシシラン系	アミノシラン系
熱可塑性樹脂被膜の種類	ポリアミド 6	ポリアミド 6	ポリアミド 6	ポリアミド 6
Al 薄板温度 (℃)	210	380	380	200
ビッカース硬度	45	15	15	63
プレス加工性	×	○	○	Al 破損
凹み加工性	実施せず	×	×	実施せず
総合評価	×	×	×	×

(結果)

表 6 および表 7 より、次のことが明らかとなる。

(1) アルミニウム薄板の表面に化成処理薄膜を設け、この上にシラン系カップリング剤の層を設け、アルミニウム薄板の温度を $200 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の範囲に加熱して樹脂フィルムを被覆・圧着し、アルミニウム薄板の樹脂被覆面の硬度がビカース硬度で $25 \sim 60$ の範囲にある樹脂被覆金属板は、アルミニウム薄板と被覆フィルムとの密着性に優れてプレス加工する際に被覆フィルムが剥離せず、容器同士が接触しあっても、壁面に凹みが生じ難い(試験例 20～24 参照)。

(2) これに対して、アルミニウム薄板の表面に化成処理薄膜を設けてもシラン系カップリング剤の層を設けず、樹脂フィルムを被覆・圧着したものは、プレス加工時に被覆フィルムが剥離する(試験例 25 参照)。

(3) また、アルミニウム薄板の表面に化成処理薄膜を設け、この上にシラン系カップリング剤の層を設けても、アルミニウム薄板の温度を 350°C よりも高くして被覆・圧着したものは、樹脂被覆金属板の表面硬度がビカース硬度で 25 より小さくなり、容器同士が接触しあうと壁面に凹みが生じ易い(試験例 26～27 参照)。

(4) さらに、アルミニウム薄板の表面に化成処理薄膜、およびシラン系カップリング剤の層を設け、この上にアルミニウム薄板の温度を 200°C で被覆・圧着しても、樹脂被覆金属板の樹脂被覆面の硬度がビッカース硬度で 60 を超えるものは、プレス加工の際に基体のアルミニウム薄板が破損してしまう(試験例 28 参照)。

[試験例 29]

試験例 20 に記載の例において、カップリング剤の塗布量を 100 mg/m^2 に代え、アルミニウム板の温度を 290°C に代えたほかは、同例におけると同様の手順でポリアミド樹脂被覆金属板を得た。得られたポリアミド樹脂被覆金属板につき、上記評価方法で評価した結果を、表 8 に示した。

[試験例 30]

試験例 23 に記載の例において、カップリング剤の塗布量を 500 mg/m^2 に代え、アルミニウム板の温度を 290°C に代えたほかは、同例におけると同様の手順でポリアミド樹脂被覆金属板を得た。得られたポリアミド樹脂被覆金属板につき、上記評価方法で評価した結果を、表 8 に示した。

[試験例 31]

試験例 30 に記載の例において、カップリング剤の塗布量を 1000 mg/m^2 に代えたほかは、同例におけると同様の手順でポリアミド樹脂被覆金属板を得た。得られたポリアミド樹脂被覆金属板につき、上記評価方法で評価した結果を、表 8 に示した。

〔試験例 32〕

試験例 29 に記載の例において、カップリング剤の塗布量を 0.005 mg/m^2 に代えたほかは、同例におけると同様の手順でポリアミド樹脂被覆金属板を得た。得られたポリアミド樹脂被覆金属板につき、上記評価方法で評価した結果を、表 8 に示した。

〔試験例 33〕

試験例 31 に記載の例において、カップリング剤の塗布量を 1300 mg/m^2 に代えたほかは、同例におけると同様の手順でポリアミド樹脂被覆金属板を得た。得られたポリアミド樹脂被覆金属板につき、上記評価方法で評価した結果を、表 8 に示した。

表 8

試験例	実験例 2				
	29 (実施例)	30 (実施例)	31 (実施例)	32 (比較例)	33 (比較例)
薄膜形成のための化成処理方法	リン酸カメート 処理	リン酸カメート 処理	リン酸カメート 処理	リン酸カメート 処理	リン酸カメート 処理
シランカップリング剤の種類	アミノ系	イソキシラン系	イソキシラン系	アミノ系	イソキシラン系
カップリング剤の塗布量 (mg/m^2)	100	500	1000	0.005	1300
熱可塑性樹脂被膜の種類	ポリアミド 6	ポリアミド 6	ポリアミド 6	ポリアミド 6	ポリアミド 6
ビッカース硬度	35	35	40	30	46
プレス加工性	○	○	○	×(フィルム剥離)	実施せず
凹み加工性	○	○	○	実施せず	実施せず
総合評価	○	○	○	×	×

(結果)

表 8 より、次のことが明らかとなる。

(1) アルミニウム薄板の表面に薄膜を設け、この上にシラン系カップリング剤の層を設け、この際のシラン系カップリング剤の塗布量を $0.01 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ の範囲としたものは、プレス加工性に優れ、容器同士が接触しあっても、壁面に凹みが生じ難い(試験例 29～31 参照)。

(2) これに対して、シラン系カップリング剤の塗布量が 0.005 mg/m^2

と少ない場合は、アルミニウム薄板と被覆フィルムとの密着性に劣り、プレス加工時に被覆フィルムが剥離した（試験例 3 2 参照）。

（3）また、シラン系カップリング剤の塗布量を 1300 mg/m^2 と多くした場合は、カップリング剤液の安定性が悪く、アルミニウム薄板の表面に均一に塗布することができなかった（試験例 3 3 参照）。

〔実験例 3〕

次に、別の評価に基づく試験例を示す。以下に示す試験例 3 4～5 2 で用いた評価方法を示す。なお、シランカップリング剤水溶液の評価方法は、次の（1）及び（2）記載の方法によったものである。また、樹脂積層板の評価方法は、次の（3）乃至（6）記載の方法によったものである。

（1）接触角の測定：気温 23°C 、湿度 50% の条件下で、準備した金属板の表面にシランカップリング剤水溶液を必要量滴下し、接触角計（協和界面科学社製、商品名：CA-A）を用いてその接触角を測定する。

（2）ぬれ性の評価：準備した金属板を A 4 サイズに切断し、この表面にシランカップリング剤水溶液をバーコーターを用いて 10 g/m^2 塗布し、塗膜の状態を目視観察する。観察結果は、はじきがなく均一な塗膜が形成されたものを○、はじいて塗膜が斑点状になったものを×と判定した。

（3）Si 元素量の測定：樹脂積層板を調製する工程において、シランカップリング剤水溶液を金属板の表面に塗布して乾燥させて塗膜を形成した後、ESCA 法（X線源： $\text{Mg K}\alpha$ 、出力： $15 \text{ kV} \times 33 \text{ mA}$ 、真空度： $5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ ）によって、上記塗膜の表面の Si 元素量（原子％）を測定する。

（4）加工性の評価：樹脂積層板を、ランス順送り絞り機によって 7 段絞り加工して、熱可塑性樹脂薄膜を積層した面が容器外側面となるように、直径 10 mm で高さ 20 mm の円筒容器を調製し、金属板から熱可塑性樹脂薄膜が剥離しているか否かを目視観察する。観察結果は、剥離が全く認められないものを○、剥離が認められたものを×と判定した。

（5）加工後密着性の評価：上記の加工性の評価用に調製した円筒容器を、 270°C の熱風乾燥炉内に入れて 1 分間放置し、その後、この円筒容器を熱風乾燥炉からとり出し、容器外側面に積層された熱可塑性樹脂薄膜が剥離しているか否かを目視観察する。観察結果は、剥離が全く認められないものを○、剥離が認められたものを×と判定した。

(6) 総合評価：上記加工性・加工後密着性の双方が○と判定されたものを総合評価でも○と判定し、これら双方が×と判定されたもの、および、いずれか一方が×と判定されたものを総合評価では×と判定した。

〔試験例 34～45〕

<シランカップリング剤水溶液の調製>

水 100 g に、シランカップリング剤と非イオン系界面活性剤（有効成分：ポリオキシエチレンアルキルエーテル、曇点：42.1℃）とを、それぞれ表 9 に示した量配合して、4 種類のシランカップリング剤水溶液を調製した。

表 9

シランカップリング剤水溶液	シランカップリング剤の種類	非イオン系界面活性剤の配合量 (g)
	配合量(g/水100g)	
I	γ-グリシドプロピルトリエトキシシラン	0.5
	5.0	
II	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.5
	5.0	
III	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.2
	5.0	
IV	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.01
	5.0	

<金属板の準備>

厚さ 0.3 mm のステンレス板 (SUS 430-2B)、厚さ 0.3 mm のリン酸クロメート酸処理を施したアルミニウム板 (合金番号：A1100P H24、クロム水和酸化物内のクロム量：20 mg/m²)、及び、厚さ 0.3 mm の電解クロム酸処理鋼板 (下層の金属クロム量：100 mg/m²、上層のクロム水和酸化物内のクロム量 18 mg/m²) の 3 種類の金属板を準備した。

<シランカップリング剤水溶液の評価>

表 9 に示した 4 種類のシランカップリング剤水溶液を、上記 3 種類の金属板の表面にそれぞれ滴下し、前記した (1) の測定を行った。さらに、表 9 に示した 4 種類のシランカップリング剤水溶液を、上記 3 種類の金属板の表面にそれぞれ塗布し、前記した (2) の評価試験を行った。これらの結果を表 10 に示す。

表 1 0

	試験例	金属板の種類	シランカップリング剤水溶液	接触角 (度)	ぬれ性
実験例 3	34 (実施例)	ステンレス板 (SUS430-2B)	I	53	○
	35 (実施例)		II	43	○
	36 (実施例)		III	52	○
	37 (比較例)		IV	58	×
	38 (実施例)	リソ酸メートアルミニウム板	I	50	○
	39 (実施例)		II	40	○
	40 (実施例)		III	50	○
	41 (比較例)		IV	57	×
	42 (実施例)	電解加酸処理鋼板	I	51	○
	43 (実施例)		II	41	○
	44 (実施例)		III	48	○
	45 (比較例)		IV	56	×

表 9 および表 1 0 から、次のことが明らかとなる。

(イ) 上記 3 種類の金属板の表面に 4 種類のシランカップリング剤水溶液を滴下して接触角を測定した結果、いずれの金属板においても、シランカップリング剤水溶液 I ないしシランカップリング剤水溶液 III の接触角は 55° 以下であった (試験例 3 4 ~ 3 6、試験例 3 8 ~ 4 0、試験例 4 2 ~ 4 4 参照)。これに対し、シランカップリング剤水溶液 IV の接触角は 55° より大きかった (試験例 3 7、4 1、4 5 参照)。これは、シランカップリング剤水溶液 IV 中の非イオン系界面活性剤の量が不足しているためである。

(ロ) また、上記 3 種類の金属板の表面に 4 種類のシランカップリング剤水溶液を塗布してぬれ性を評価した結果、シランカップリング剤水溶液 I ないしシランカップリング剤水溶液 III を塗布した金属板の表面にはいずれも均一な塗膜が形成され、ぬれ性が良好だった (試験例 3 4 ~ 3 6、試験例 3 8 ~ 4 0、試験例 4 2 ~ 4 4 参照)。これに対し、シランカップリング剤水溶液 IV を塗布した金属板の表面にはいずれも均一な塗膜が形成されず (塗膜が斑点状になり、ぬれ性が劣っていた (試験例 3 7、4 1、4 5 参照)。これは、シランカップリング剤水溶液 IV の接触角が 55° より大きいためである。

[試験例 4 6]

アルミニウム板 (試験例 3 8 で準備したものと同種) を長尺帯状として連続的に移送し、このアルミニウム板の表面に、水 1 0 0 g にシランカップリング剤 (γ-アミノプロピルトリエトキシシラン) 0. 1 g と非イオン系界面活性剤

(試験例 3 4 で使用したものと同種) 0.4 g とを配合して、上記アルミニウム板の表面に塗布した際の接触角を 50° に調整したシランカップリング剤水溶液 10 g/m^2 を塗布し、昇温速度 5°C/s で乾燥させて塗膜を形成し、次いで、この塗膜を 250°C で加熱し、この塗膜の表面に、融点が 220°C で厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ のポリアミド 6 薄膜を積層して、樹脂積層板を調製した。この樹脂積層板を調製する工程において、前記 (3) の測定を行い、得られた樹脂積層板について、前記 (4) ないし (6) の評価試験を行った。これらの結果を表 1 1 に示す。

〔試験例 4 7 ～ 5 2〕

試験例 4 6 に記載の例において、シランカップリング剤の種類および配合量、シランカップリング剤水溶液塗布後の乾燥の際の昇温速度 (塗膜の加熱温度、熱可塑性樹脂薄膜の種類を、それぞれ表 1 1 に記載したものに変更したほかは、同例におけると同種の手法で樹脂積層板を調製した。これらの樹脂積層板を調製する工程において、同例におけると同様に測定を行い、得られた樹脂積層板について、同例におけると同様に評価試験を行った。これらの結果を表 1 1 に示す。

表 1 1

	試験例	シランカップリング剤の種類	昇温速度 (°C/s)	塗膜の加熱温度 (°C)	熱可塑性樹脂被覆膜の種類	Si量 (原子%)	加工性	総合評価
		配合量 (g/水100g)					加工後密着性	
実験例 3	46 (実施例)	γ-アミノプロピルトリエトキシラン	5	250	ポリアミド6	7.34	○	○
		0.1					○	
	47 (実施例)	γ-アミノプロピルトリエトキシラン	20	330	ポリアミド6	10.52	○	○
		2.0					○	
	48 (実施例)	γ-ケリシトキシプロピルトリエトキシラン	5	280	PET	9.15	○	○
		0.1					○	
	49 (比較例)	γ-アミノプロピルトリエトキシラン	40	250	ポリアミド6	4.10	○	×
		0.009					×	
	50 (比較例)	γ-アミノプロピルトリエトキシラン	53	280	ポリアミド6	4.14	○	×
		0.5					×	
	51 (比較例)	γ-アミノプロピルトリエトキシラン	5	200	ポリアミド6	12.12	×	×
		3.0					不実施	
	52 (比較例)	γ-アミノプロピルトリエトキシラン	45	380	PET	8.35	×	×
		1.0					×	

表 1 0 及び表 1 1 から、次のことが明らかとなる。

(ハ) シランカップリング剤の配合量、シランカップリング剤水溶液の接触角、シランカップリング剤水溶液塗布後の乾燥の際の昇温速度、塗膜の加熱温度のいずれの条件をも特定の範囲内として調製した樹脂積層板は、塗膜の表面の Si 元素量が 5 ～ 15 原子% の範囲内となり、かつ、加工性および加工後密着性に優れていた (試験例 4 6 ～ 4 8 参照)。

(二) シランカップリング剤の配合量が 0.01 重量部以下であるシランカップリング剤水溶液を用いて調製した樹脂積層板は、塗膜の表面の Si 元素量が 5 原子% より低くなり、かつ、加工後密着性に劣っていた (試験例 4 9 参照)。

(ホ) シランカップリング剤水溶液塗布後の乾燥の際の昇温速度を 50 °C/s より大きくして調製した樹脂積層板は、塗膜の表面の Si 元素量が 5 原子% より低くなり、かつ、加工後密着性に劣っていた (試験例 5 0 参照)。

(ヘ) 塗膜の加熱温度を熱可塑性樹脂の融点 (220 °C) より低くして調製した樹脂積層板は、ポリアミド 6 薄膜が加工時に剥離するなど加工性に劣っていた。

なお、この場合、加工後密着性の評価は不可能であるため実施していない（試験例 5 1 参照）。

（ト）塗膜の加熱温度を 350℃より高くして調製した樹脂積層板は、加工時にポリエチレンテレフタレート薄膜に亀裂が発生するなど加工性に劣り、また、加工後密着性にも劣っていた。（試験例 5 2 参照）。

産業上の利用可能性

本発明は、以上詳細に説明したとおりであり、次のような特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

（１）本発明に係る樹脂被覆金属板が、陽極酸化被膜として厚さが 0.05～2 μm のリン酸アルマイト処理被膜を形成している場合、アルミニウム板表面と被覆膜の界面の密着性（接着性または接着強度）に優れ、絞り加工やしごき加工を行なっても熱可塑性樹脂製被覆膜の破損、クラックなどが発生せず、経時的に劣化し難く層間剥離も生じ難い。

（２）本発明に係る樹脂被覆金属板が、リン酸アルマイト処理被膜と樹脂被膜の間にシランカップリング剤を介在させている場合、アルミニウム板表面と被覆膜の界面の密着性（接着性または接着強度）に優れ、絞り加工やしごき加工を行なっても熱可塑性樹脂製被覆膜の破損、クラックなどが発生せず、経時的に劣化し難く層間剥離も生じ難い。

（３）本発明に係る製造方法によれば、特開平 1-66030 号公報、特開平 2-16043 号公報に記載の方法のように、絞り加工やしごき加工を行なった後に、熱可塑性樹脂製被覆膜を加熱して再溶融させる必要がなく、アルミニウム板表面と被覆膜の界面の密着性（接着性または接着強度）に優れた樹脂被覆金属板を、効率良く製造することができる。

（４）本発明に係る樹脂被覆金属板の製造方法によれば、絞り加工などのプレス加工性に優れ、加工時に被覆フィルムが剥離し難い、樹脂被覆金属板が得られる。

（５）本発明に係る樹脂被覆金属板の製造方法によれば、基体のアルミニウム薄板の片面が樹脂フィルムによって被覆されているので、容易に美しい識別用の印刷表示を施すことができる。

（６）本発明に係る樹脂被覆金属板の製造方法によれば、アルミニウム薄板の樹脂被覆面の硬度をビカース硬度で 25～60 の範囲とするので、プレス加工性に

優れ、しかも加工して得られる容器同士が接触しあっても、壁面に凹みが生じ難い。

(7) 本発明に係るアルミニウム電解コンデンサー用外装容器は、従来のように熱収縮性チューブで被覆する工程が不要で、製造工程が簡単である。

(8) 本発明の樹脂被覆金属板が、金属板の表面に特定のシランカップリング剤水溶液を塗布して特定の昇温速度で乾燥させて塗膜を形成し、この塗膜を特定の温度で加熱して熱可塑性樹脂薄膜を積層して調製される場合、この樹脂被覆金属板をしごき加工法によって加工した際に、熱可塑性樹脂薄膜に亀裂が発生し難く、かつ、熱可塑性樹脂薄膜が金属板から容易に剥離することがない。

(9) 本発明に係る樹脂被覆金属板が、金属板の表面に特定のシランカップリング剤水溶液を塗布して特定の昇温速度で乾燥させて塗膜を形成し、この塗膜を特定の温度で加熱して熱可塑性樹脂薄膜を積層して調製される場合、この樹脂被覆金属板に、各種加工法による加工後に加熱処理を施しても、熱可塑性樹脂薄膜が金属板から容易に剥離することがない。

(10) 本発明に係る樹脂被覆金属板が、金属板の表面に形成された塗膜を、熱可塑性樹脂薄膜の融点から350℃の温度範囲で加熱して熱可塑性樹脂薄膜を積層して調製される場合、金属板の強度が低下することがなく、かつ、熱可塑性樹脂薄膜が劣化することがない。

(11) 本発明に係る樹脂被覆金属板が、金属板の表面に形成された塗膜を、熱可塑性樹脂薄膜の融点から350℃の温度範囲で加熱して熱可塑性樹脂薄膜を積層して調製される場合、従来の高温の加熱処理の際に生じていた経済的不利益が解消される。

(12) 本発明に係る樹脂被覆金属板の製造方法によれば、上記各効果を奏する樹脂被覆金属板を製造することができる。

(13) 本発明に係るコンデンサー外装用容器は、上記樹脂被覆金属板が絞り加工法またはしごき加工法によって調製されてなるので、製品化された後に加熱処理が施された場合でも、このコンデンサー外装用容器を構成する熱可塑性樹脂薄膜が金属板から剥離することがなく、商品価値が高い。

請 求 の 範 囲

1. 金属板の表面に化成処理薄膜を形成し、この化成処理薄膜の表面にシランカップリング剤の薄膜を形成し、その薄膜の表面に熱可塑性樹脂製の被覆膜を形成した樹脂被覆金属板。
2. 上記化成処理薄膜が、リン酸クロメート化成処理薄膜、有機樹脂薄膜とクロムとより構成される薄膜、ジルコニウムを含む化成処理薄膜、チタニウムを含む化成処理薄膜、及び陽極酸化処理薄膜からなる群から選択されるいずれか1種である請求項1に記載の樹脂被覆金属板。
3. 上記熱可塑性樹脂製の被覆膜が、ポリエステル系樹脂又はポリアミド系樹脂から選択される樹脂からなる被覆膜である請求項1又は2いずれかに記載の樹脂被覆金属板。
4. 上記金属板はアルミニウム板であり、上記化成処理薄膜は、厚さが $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の陽極酸化薄膜であり、上記熱可塑性樹脂製の被覆膜は、厚さが $5 \sim 200 \mu\text{m}$ の被覆膜である請求項1に記載の樹脂被覆金属板。
5. 上記陽極酸化薄膜被膜は、少なくともリン酸を含む電解質で処理されたアルマイト処理薄膜である請求項4に記載の樹脂被覆金属板。
6. アルミニウム板の表面に厚さ $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の陽極酸化被膜を形成し、この陽極酸化被膜の上にシランカップリング剤を $0.5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ の割合で塗布し、さらにこのシランカップリング剤の薄膜上に厚さが $5 \sim 200 \mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂製の被覆膜を、 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ の温度範囲で溶融被覆した樹脂被覆金属板の製造方法。
7. 上記金属板が厚さ $0.1 \text{ mm} \sim 0.5 \text{ mm}$ のアルミニウム板であり、上記シランカップリング剤の薄膜は、シラン系カップリング剤を $0.01 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 塗布することにより形成した層であり、上記熱可塑性樹脂製の被覆膜は、厚さが $5 \sim 200 \mu\text{m}$ のフィルムであり、上記熱可塑性樹脂製被覆膜を形成した後のビッカース硬度が $25 \sim 60$ の範囲である請求項1に記載の樹脂被覆金属板。
8. 厚さ $0.1 \text{ mm} \sim 0.5 \text{ mm}$ のアルミニウム板の片面に化成処理薄膜を形成し、ついで、この薄膜の上にシランカップリング剤を $0.01 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 塗布して薄膜を形成し、さらに、この化成処理薄膜及びシランカップリング剤の薄膜を積層したアルミニウム板を $200 \sim 350^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱し、上

記シランカップリング剤の薄膜の上方から厚さが5～200 μ mの熱可塑性樹脂フィルムを被覆・圧着した、熱可塑性樹脂製の被覆膜面のビッカース硬度が25～60の範囲である樹脂被覆金属板の製造方法。

9. 上記シランカップリング剤の薄膜は、水100重量部に対してシランカップリング剤を0.01～10重量部の割合で配合し、上記金属板の表面に塗布した際の接触角が55°以下としたシランカップリング剤水溶液を金属板の表面に塗布し、50℃/s以下の昇温速度で乾燥させて形成されたものであり、熱可塑性樹脂製の被覆膜は、その融点から350℃の温度範囲で加熱された上記シランカップリング剤薄膜の表面に積層されたものである請求項1に記載の樹脂被覆金属板。

10. 上記シランカップリング剤の薄膜は、その表面をX線光電子分光法により測定した際のSi元素量が5～15原子%である請求項1に記載の樹脂被覆金属板。

11. 水100重量部に対してシランカップリング剤を0.01～10重量部の割合で配合し、金属板の表面に塗布した際の接触角が55°以下とされたシランカップリング剤水溶液を金属板の表面に塗布し、50℃/s以下の昇温速度で乾燥させて塗膜を形成し、この塗膜を熱可塑性樹脂の融点から350℃の温度範囲で加熱し、この塗膜の表面に熱可塑性樹脂製被覆膜を積層する樹脂被覆金属板の製造方法。

12. 請求項1乃至請求項5、請求項7、請求項9又は請求項10のいずれかに記載の樹脂被覆金属板を、絞り加工法又はしごき加工法によって調製したコンデンサー外装用容器。

13. 上記の熱可塑性樹脂製の被覆膜を外側となるようにした請求項12に記載のコンデンサー外装用容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B32B15/04, H01B17/62, C23C22/24, C25D11/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B32B15/00-20, C23C22/00-86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 11-216804, A (Kobe Steel, Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99) (Family: none)	1-3, 7-13 4-6
Y A	JP, 52-145348, A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 03 December, 1977 (03.12.77) (Family: none)	4-6 1-3, 7-13
X A	JP, 11-302898, A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99) (Family: none)	1-3 4-13
X Y A	JP, 2000-25154, A (Kobe Steel, Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00) (Family: none)	1-3, 12, 13 4-6 7-11
A	JP, 61-43552, A (Nippon Gasket K.K.), 03 March, 1986 (03.03.86) (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 July, 2001 (02.07.01)Date of mailing of the international search report
17 July, 2001 (17.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. B32B15/04, H01B17/62, C23C22/24, C25D11/18		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. B32B15/00-20, C23C22/00-86		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-216804 A (株式会社神戸製鋼所), 10. 8月. 1999年 (1 0. 08. 99), (ファミリーなし)	1-3, 7-13 4-6
Y A	JP 52-145348 A (住友軽金属工業株式会社), 3. 12月. 1977年 (03. 12. 77), (ファミリーなし)	4-6 1-3, 7-13
X A	JP 11-302898 A (東洋鋼板株式会社), 2. 11月. 1999年 (02. 11. 99), (ファミリーなし)	1-3 4-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02. 07. 01		国際調査報告の発送日 17.07.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小石 真弓 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . . . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P 2000-25154 A (株式会社神戸製鋼所), 25. 1月. 2000年 (2 5. 01. 00), (ファミリーなし)	1-3, 12, 13 4-6 7-11
A	J P 61-43552 A (日本ガスケット株式会社), 3. 3月. 1986年 (0 3. 03. 86), (ファミリーなし)	1-13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.